

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-66305

(P2004-66305A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 2 3 K 35/26

C 2 2 C 13/00

H 0 5 K 3/34

F 1

B 2 3 K 35/26

C 2 2 C 13/00

H 0 5 K 3/34

3 1 0 A

5 1 2 C

テーマコード(参考)

5 E 3 1 9

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-230149 (P2002-230149)

(22) 出願日 平成14年8月7日(2002.8.7)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄

(74) 代理人 100092462

弁理士 高瀬 彌平

(72) 発明者 村井 淳一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 出田 吾朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

最終頁に続く

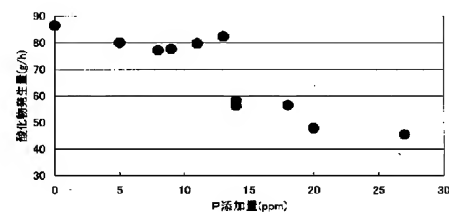
(54) 【発明の名称】 はんだ

(57) 【要約】

【課題】 ドロス生成量を抑制し、且つ、機械的特性などに優れた鉛フリーはんだを提供する。

【解決手段】 SnとAgとCuとを含み、はんだ付後に晶出が起こらない濃度のPを含有させる。特に、Ag 3.0重量%程度、Cu 0.5重量%程度、P 0.002~0.008重量%程度とする。また、本はんだのP濃度補正用として、250℃程度においてSn中に完全に溶解する濃度のPを含有させる。特に、SnとAgとCuと0.065重量%程度以下のPとを含有させる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

S n およびはんだ付後に晶出が起こらない濃度の P を含むことを特徴とするはんだ。

## 【請求項 2】

S n と A g と C u と 0.0015 ～ 0.01 重量 % 程度の P とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のはんだ。

## 【請求項 3】

3.0 重量 % 程度の A g と、0.5 重量 % 程度の C u と、0.002 ～ 0.008 重量 % 程度の P と、残部が S n を含むことを特徴とする請求項 1 および 2 に記載のはんだ。

## 【請求項 4】

250℃程度の温度において、S n 中に完全に溶解する濃度の P を含むことを特徴とするはんだ。

## 【請求項 5】

S n と A g と C u と 0.065 重量 % 程度以下の P とを含むことを特徴とする請求項 4 に記載のはんだ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、電子機器などを構成する配線基板の部品実装に使用されるはんだに係わり、特に P b を含有しないはんだ付技術に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、地球環境保護の問題がクローズアップされ、世界的規模で環境に対する関心が高まってきている。エレクトロニクス産業の分野においては、主に接合材料として使用されているはんだに含まれる P b の問題が大いに注目を浴びている。

## 【0003】

ほとんどの電子機器は不用になると埋め立て処分され、昨今の慢性的な酸性雨によりこれら廃棄された電子機器の配線基板のはんだから溶出した P b が水質汚染を起こしている。ところが、廃棄された配線基板のはんだから P b を除去する技術が未だ確立されていない。このことから、P b を含まないはんだ（鉛フリーはんだ）材料およびその適用技術の開発が待ち望まれている。

## 【0004】

これに対して、S n を主成分とし、A g および C u を添加したいわゆる S n - A g - C u 系鉛フリーはんだが盛んに開発提案されている。しかしながら、従来から使用されている P b を含有したはんだに比較し、鉛フリーはんだでは溶融したはんだ表面に発生する酸化物（以下、ドロスと略す）の生成量が著しく増加することが問題となっている。

## 【0005】

P b を含有したはんだに関しては、特開昭 55-84297 号公報に P を含有させたドロス低減用はんだがあるが、P の有効範囲が 60 重量 % S n と 40 重量 % P b から構成されるはんだに対して 0.003 重量 % 未満と規定されている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、鉛フリーはんだは S n の含有率がおおよそ 95 重量 % 以上であるため、上記開示例の P 濃度では、ドロス生成量を抑制するには不十分であるという問題があった。一方で、P を過剰に添加すると、主たる構成材のはんだの機械的特性、特に熱サイクルなどにより発生するひずみの耐性において重要な因子である延性や絞り特性を著しく低下させるという問題があった。

## 【0007】

また、P はフローはんだ槽などの溶融した状態ではんだの継続使用で消費される。とこ

10

20

30

40

50

ろが、濃度補正用のはんだについては理論上適正なものが使用されておらず、添加されているPの濃度によっては、補正後も溶融したはんだ中にPが溶解しきれないものもあった。したがって、このようなはんだでP濃度を補正すると、フローはんだ槽内で溶解し切れなかったPがSnと化合物の形で存在し、はんだ槽中を浮遊するものと考えられる。その結果、このSn-P化合物が、フローはんだ付されるプリント基板に挿入された部品のリード間に捕捉され、ブリッジの起点となることが問題であった。

#### 【0008】

本発明はかかる課題を解消するためになされたもので、鉛フリーはんだを用いても、溶融したはんだ表面に発生するドロス生成量を低減でき、且つ、機械的特性などに優れたはんだを提供することを目的とする。

10

#### 【0009】

また、フローはんだ槽などの溶融した状態ではんだの継続使用で消費されるPの濃度補正においても、はんだ槽中に溶解しきれないSn-P化合物を残存させることがないP濃度補正用のはんだを提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明に係る第1の構成のはんだは、Snおよびはんだ付後に晶出が起こらない濃度のPを含むものである。

#### 【0011】

この発明に係る第2の構成のはんだは、SnとAgとCuと0.0015～0.01重量%程度のPとを含むものである。

20

#### 【0012】

この発明に係る第3の構成のはんだは、3.0重量%程度のAgと、0.5重量%程度のCuと、0.002～0.008重量%程度のPと、残部がSnから構成されるものである。

#### 【0013】

この発明に係る第4の構成のはんだは、250℃程度の温度において、Sn中に完全に溶解する濃度のPを含むものである。

#### 【0014】

この発明に係る第5の構成のはんだは、SnとAgとCuと0.065重量%程度以下のPとを含むものである。

30

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

実施の形態1.

Sn-3.0重量%Ag-0.5重量%Cu（以下、重量%は単に数字だけを記載する）を基本はんだとし、Pを0～0.1%添加したはんだを作製した。次に、それらのはんだを数機用意した卓上型のフローはんだ実験槽に250℃でそれぞれ溶融させたのち、1hr噴流した。その後、噴流を止めて、はんだ表面に生成したドロスを掻き集め重量を測定した。その結果、図1に示すように、ドロス生成量は0.0015%以上のP添加によりおおよそ半減することがわかった。

40

#### 【0016】

次に、上記のそれぞれのはんだを容器に入れた状態で250℃まで温度を上げて溶融させ、液相線温度（約219℃）から固相線温度（約217℃）を超え210℃まで約0.2℃/分の速度で徐冷した。しかる後、前記容器周辺を水冷により約100℃/分の速度で急冷して、はんだ組織観察用サンプルを作製した。得られたサンプルを研磨仕上げし、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析装置で分析した。

#### 【0017】

図2は、このようにして得られたはんだの断面組織を示したものである。P濃度が0.01%以下であればSnマトリックス中にPの品出が観察されなかったが、これを超える濃度のP添加はんだにおいては、Sn-P化合物がSnマトリックス中に晶出していること

50

が観察された。

#### 【0018】

次に、 $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ を基本はんだとし、 $\text{P}$ を $0\sim0.1\%$ 添加したはんだを作製し、 $\text{JIS Z 22014}$ 号試験片に準じて機械加工した後、それぞれの試験片を引張試験に供した。なお、試験は室温( $25^\circ\text{C}$ )、低温( $-55^\circ\text{C}$ )、高温( $125^\circ\text{C}$ )の3水準で、引張速度は $0.5\text{mm}/\text{分}$ の条件にて実施した。図3に室温、図4に低温、図5に高温における機械的特性の評価結果をそれぞれ示す。いずれの条件においても、引張強度、伸びはあまり変化が認められないが、絞りは $0.01\%$ を超える $\text{P}$ 濃度の領域において著しく低下することがわかる。

#### 【0019】

以上の結果から、 $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ に $\text{P}$ を $0.0015\sim0.01\%$ 添加することにより、ドロスの生成量を著しく低減させ、且つ、 $\text{Sn}-\text{P}$ 化合物の晶出が起らないので優れた機械的特性も併せ持つことを可能としたはんだを得ることができた。

#### 【0020】

実施の形態2.

$\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ を基本はんだとし、 $\text{P}$ を $0\sim0.1\%$ 添加したはんだを作製した。次に、それらのはんだを用いてメニスコグラフ法により、はんだ濡れ性試験を実施した。試験片には $5\times25\times0.5\text{mm}$ 厚のタフピッチ $\text{Cu}$ を使用し、はんだ浴温度 $250^\circ\text{C}$ 、浸漬速度 $5\text{mm}/\text{秒}$ 、浸漬深さ $4\text{mm}$ にて濡れ性試験を実施した。なお、フラックスは標準的な $\text{RMA}$ タイプのもを使用した。図6に $\text{P}$ 添加量とはんだ濡れ性の関係を示す。その結果、 $\text{P}$ 濃度が $0.002\sim0.008\%$ の場合に最も濡れ性が優れていることがわかる。

#### 【0021】

以上の結果から、 $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ に $\text{P}$ を $0.002\sim0.008\%$ 添加することにより、実施の形態1で得られた効果だけでなく、はんだ濡れ性も向上させることを可能としたはんだを得ることができた。

また、ここでは、フロー用はんだに付いて述べたが、ソルダペーストや糸はんだに対しても同様の効果が得られる。

#### 【0022】

実施の形態3.

$\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}-0.003\text{P}$ はんだを作製し、数機用意した卓上型のフローはんだ実験槽にそれぞれ $250^\circ\text{C}$ で溶融させた。次に、それぞれのはんだ槽から一定量のはんだを抜き取り、別途用意した $\text{P}$ 濃度補正用はんだ( $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}-0.01\sim0.1\text{P}$ )を用いて、元のはんだの $\text{P}$ 濃度が $0.005\%$ になるように調整した。併せて、比較のために濃度補正をしていない $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}-0.005\text{P}$ はんだも作製した。

#### 【0023】

上記それぞれのはんだについて卓上型のフローはんだ実験槽にて、 $1.27\text{mm}$ ピッチ60電極のコネクタを複数個挿入した $60\text{mm}\times60\text{mm}\times1.6\text{mm}$ 厚の $\text{FR-4}$ 材の $\text{Cu}$ スルー／プリフラックス基板を用いて、ブリッジ発生率測定を行った(電極総数180)。はんだ槽温度は $250^\circ\text{C}$ 設定とし、コンベアスピードは $0.9\text{m}/\text{分}$ とした。なお、フラックスは標準的な $\text{RMA}$ タイプのもを使用した。図7は、補正に供したはんだの $\text{P}$ 濃度とブリッジ発生率を示したものである。補正用はんだの $\text{P}$ 濃度が $0.065\%$ 以下であれば、ブリッジ発生率は $0.5\%$ 以下であり、比較のために用意した濃度補正を実施していない $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}-0.005\text{P}$ はんだの発生率とほぼ同じであったが、 $0.065\%$ を越える領域ではブリッジ発生率が急増した。

#### 【0024】

次に、上記のブリッジ発生率が高かった基板を断面観察し、ブリッジ部を電子プローブマイクロアナライザ( $\text{EPMA}$ )にて分析した。その結果、 $0.07\%$ 以上の $\text{P}$ 濃度を有する $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだで補正したものでは、ブリッジ部に $\text{P}$ の濃化が認

10

20

30

40

50

められた。これは、250℃のフローはんだ実験槽にて溶解し切れなかったS<sub>n</sub>-P化合物がはんだ槽中に浮遊し、コネクタリード間に捕捉され、ブリッジの起点になったことによるものと考えられる。

【0025】

以上の結果から、250℃程度の温度においてS<sub>n</sub>中に完全に溶解する濃度のPを含むS<sub>n</sub>-3.0Ag-0.5Cuはんだで補正すれば、補正によるブリッジ発生率の増加をまねくこともなく、優れたはんだ付性が得られる。

【0026】

【発明の効果】

以上詳細に述べたように、本発明によれば、はんだの構成をS<sub>n</sub>およびはんだ付後に晶出が起らない濃度のPを含むようにしたので、P無添加のはんだに比較し、ドロスの生成量を著しく低減させ、且つ、機械的特性に優れたはんだを提供することができる。

10

【0027】

また、はんだの構成をS<sub>n</sub>とAgとCuと0.0015~0.01重量%程度のPとを含むようにしたので、Pの品出がなく、ドロスの生成量も著しく低減させ、且つ、優れた機械的特性を確保できる。

【0028】

また、はんだの構成を3.0重量%程度のAgと、0.5重量%程度のCuと、0.002~0.008重量%程度のPと残部がS<sub>n</sub>を含むようにしたので、さらに、優れたはんだ濡れ性も確保できる。

20

【0029】

また、250℃程度の温度において、はんだの構成をS<sub>n</sub>およびPをS<sub>n</sub>中に完全に溶解する濃度範囲内としたので、本はんだを用いてP濃度を補正しても、ブリッジ発生率の増加をまねくこともなく、優れたはんだ付性が得られる。

【0030】

また、250℃程度の温度において、はんだの構成をS<sub>n</sub>とAgとCuと0.065重量%程度以下のPとを含むようにしたので、Pの溶解が完全に成しえられるため、本はんだを用いてP濃度を補正しても、ブリッジ発生率の増加をまねくこともなく、優れたはんだ付性が得られる。

【図面の簡単な説明】

30

【図1】この発明の実施の形態1によるドロス生成量とP濃度の関係を示す図である。

【図2】この発明の実施の形態1によるはんだの走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】この発明の実施の形態1による室温（25℃）でのはんだ試験片の機械的特性を示す図である。

【図4】この発明の実施の形態1による低温（-55℃）でのはんだ試験片の機械的特性を示す図である。

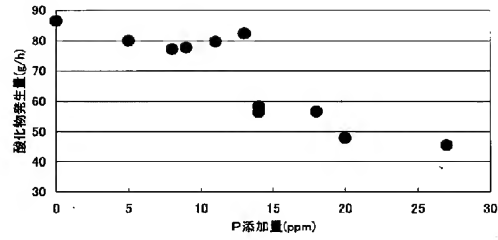
【図5】この発明の実施の形態1による高温（125℃）でのはんだ試験片の機械的特性を示す図である。

【図6】この発明の実施の形態2によるP添加量とはんだ濡れ性の関係を示す図である。

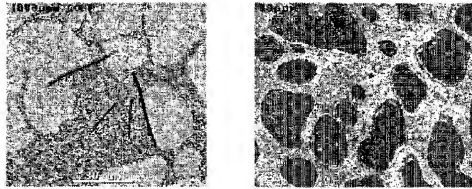
【図7】この発明の実施の形態3による補正に供したはんだのP濃度とブリッジ発生率を示す図である。

40

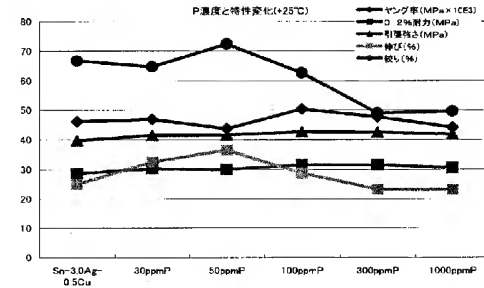
【図 1】



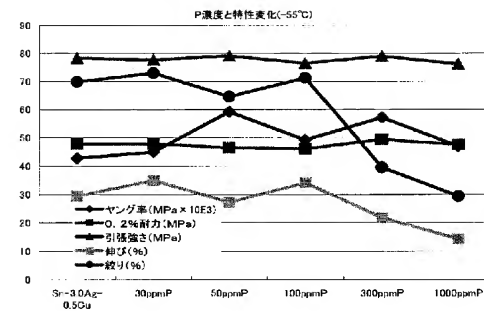
【図 2】



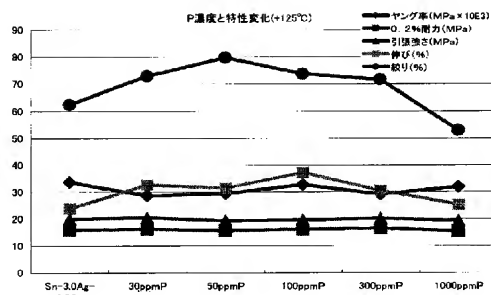
【図 3】



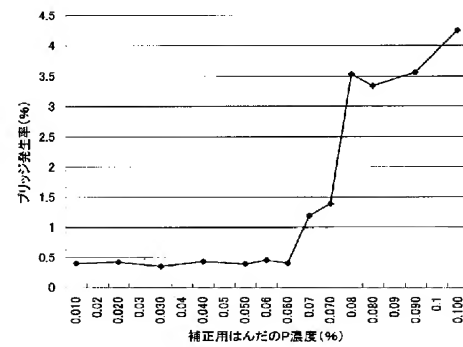
【図 4】



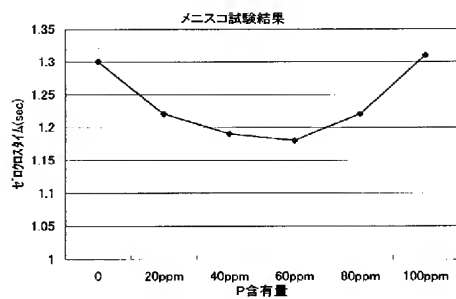
【図 5】



【図 7】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 村上 光平

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5E319 AC01 BB08 CC23 CD28 GG03 GG15

**PAT-NO:** JP02004066305A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2004066305 A  
**TITLE:** SOLDER  
**PUBN-DATE:** March 4, 2004

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
MURAI, JUNICHI	N/A
IDETA, GORO	N/A
MURAKAMI, KOHEI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
MITSUBISHI ELECTRIC CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2002230149  
**APPL-DATE:** August 7, 2002

**INT-CL (IPC):** B23K035/26 , C22C013/00 ,  
H05K003/34

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lead-free solder in which the amount of dross to be formed is suppressed, and which has excellent mechanical properties or the like.

SOLUTION: The solder comprises Sn, Ag, and Cu,



and P with a concentration in which crystallization does not occur after soldering is incorporated therein. Particularly, the content of Ag is controlled, by weight, to about 3.0%, Cu to about 0.5%, and P to about 0.002 to 0.008%. Further, as the one for correcting the P concentration in the solder, P having a concentration with which it perfectly dissolves in Sn at about 250°C is comprised. Particularly, Sn, Ag, Cu, and about  $\leq 0.065\%$  P are incorporated therein.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO